

Eksperiment 4 - Substitusjon

Sammendrag

I dette eksperimentet ble forskjellige alkylhalider blandet med en løsning av NaI i aceton eller en løsning av AgNO_3 i etanol. Hensikten var å bestemme hvilke faktorer som virker inn på reaksjonshastighet ved $\text{S}_{\text{N}}1$ og $\text{S}_{\text{N}}2$ reaksjon. Faktorer som ble funnet å ha betydning var: Konsentrasjonen av alkylhalidet, konsentrasjon av NaI, hvilket halid som satt på alkylhalidet samt om dette satt på et primært, sekundært eller tertiært karbon.

1 Teori

1.1 Substitusjonsreaksjoner

Substitusjonsreaksjoner er reaksjoner der en substituent i et hydrokarbon byttes ut. De potensielle utgående gruppene og den inngående gruppen er avgjørende for hvilket produkt som dannes og hvor fort reaksjonen går. Noen stoffer og forbindelser er gode utgående grupper som er lette å substituere, mens noen stoffer og forbindelser er gode nukleofile, som lett slår ut andre substituenten fra en hydrokarbonkjede. Faktorer som har betydning for hvorvidt noe er en god utgående eller inngående gruppe er syrestyrken (pK_a -verdien) til stoffet, stoffets størrelse i rommet og hvor godt stoffet løses i det aktuelle løsemiddelet som reaksjonen foregår i^[1].

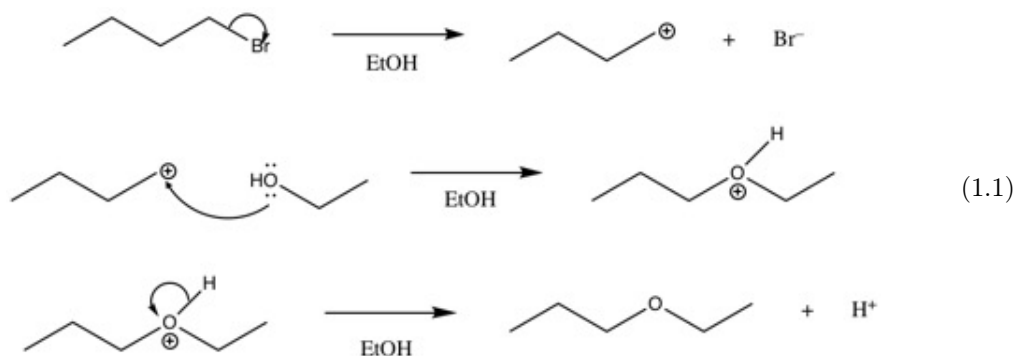
1.2 Reaksjonsmekanisme $\text{S}_{\text{N}}1$

En $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksjon er en substitusjon som skjer i to trinn. Først dannes et karbokation, ved at den utgående gruppen solvatiseres i løsningsmiddelet, dette er en prosess som ofte går sakte, og derfor er dette det hastighetsbestemmende trinnet. I andre trinn fungerer løsningsmiddelet som en nukleofil ved at det angriper karbokationen og deprotonerer, dette er ofte en mye raskere prosess enn trinn en. En $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksjon hvor et halogen er den utgående gruppen krever altså et polart protisk løsningsmiddel, som både kan solvatisere den utgående gruppen og fungere som en nukleofil.

Ettersom det er løsningsmiddelet som fungerer som nukleofil i en $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksjon, og konsentrasjonen av dette kan antas å være svært mye høyere enn konsentrasjonen av substratet er det bare konsentrasjonen av substratet som er bestemmende for reaksjonshastigheten i en $\text{S}_{\text{N}}1$ reaksjon.

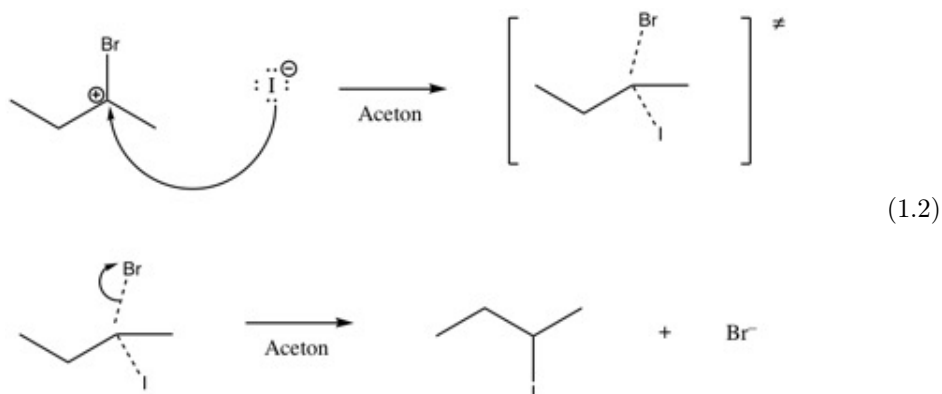
Overgangstilsanden i en $\text{S}_{\text{N}}1$ et karbokation med tre grupper festet til seg. Dette vil ha en trigonal plangeometri, som vil si at en inngående gruppe like gjerne kan angripe fra begge sider. Dette medfører at et substrat som er enantiomert rent vil rasemiseres^[1].

Mekanismen for en S_N1 reaksjon er vist i likning 1.1.



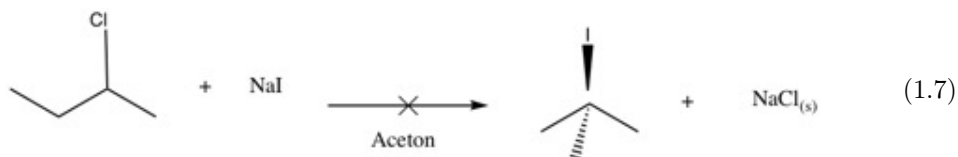
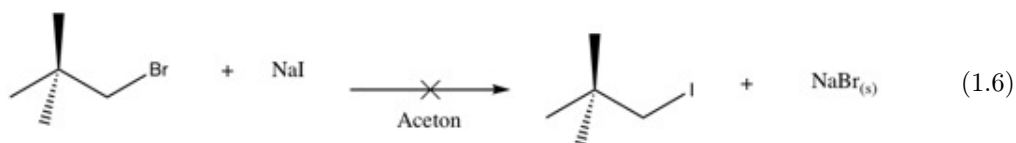
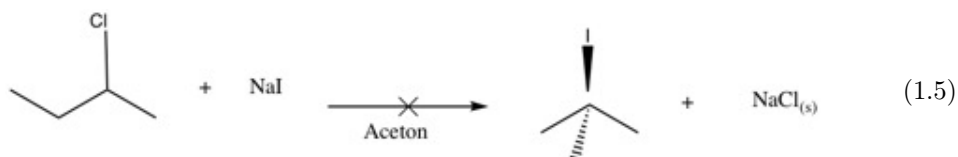
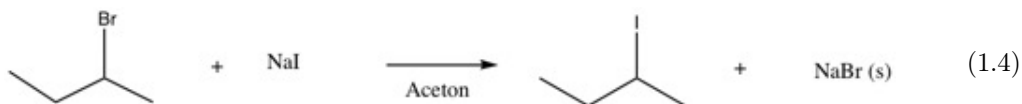
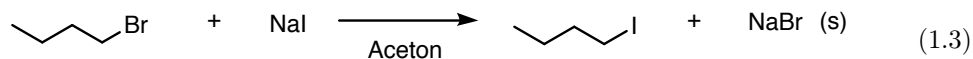
1.3 Reaksjonsmekanisme S_N2

En S_N2 reaksjon er en substitusjon med en bimolekylær overgangstilstand, hvor reaksjons-hastigheten avhenger av både substratkonsentrasjon og konsentrasjonen til nukleofilen. Reak-sjonsmekanismen til en S_N2 reaksjon er som vist i likning 1.2, hvor tilstanden med både jod og brom festet til karbonkjeden er den ustabile overgangstilstanden som ikke lar seg isolere. Fordi reaksjonen skjer i ett trinn vil stereokjemien til produktet være invertert i forhold til substratet^[1].

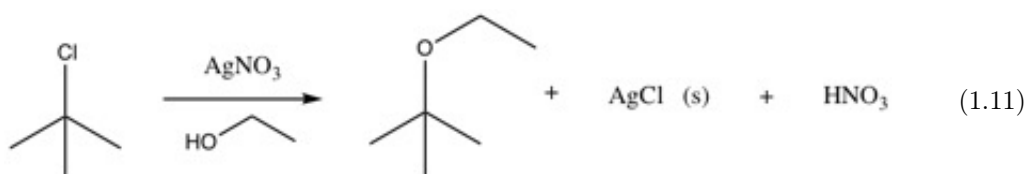
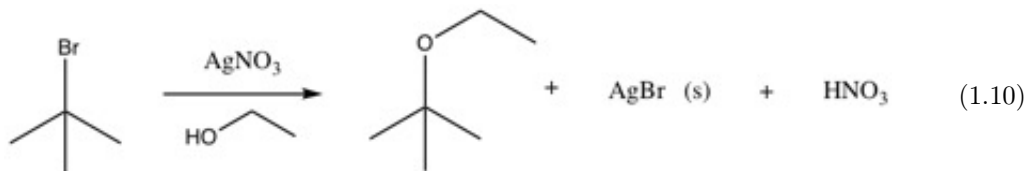
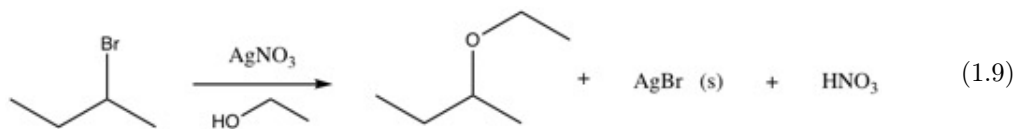
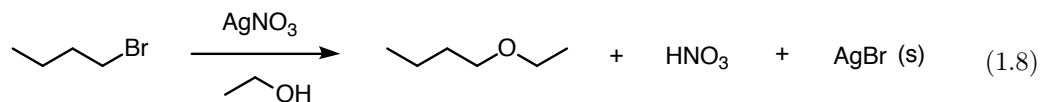


1.4 Reaksjonsligninger

1.4.1 S_N2 reaksjoner



1.4.2 S_N1 reaksjoner



2 Eksperimentelt og resultater

Det ble utført 20 reaksjoner, vist i Tabell 2.1 og Tabell 2.2. For alle reaksjonene, unntatt prøve nr. 17 og 18 ble saltløsningen tilsatt først i et reagensrør, og deretter ble alkylhalidet tilsatt. For prøve 17 og 18 var rekkefølgen omvendt.

Tabell 2.1: Resultater fra S_N2 reaksjoner mellom ulike alkylhalider og natriumjodid i acetone

Prøve nr. (Lign.)	Alkylhalid (kons., volum)	NaI i acetone (kons., volum)	Observasjoner
1 (1.3)	1-brombutan (4 dråper)	15%, 5 mL	Blakkes etter 3 minutter. Tydelig, hvitt bunnfall etter 6 minutter.
2 (1.4)	2-brombutan (4 dråper)	15%, 5 mL	Gulner etter 2 minutter. Blakkes noe etter 10 minutter.
3 (1.5)	2-brom-2-metylpropan (4 dråper)	15%, 5 mL	Gulner etter 14 minutter.
4 (1.3)	1-brombutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Blakking og utfelling etter 4 minutter.
5 (1.6)	1-brom-2,2-dimetylpropan (5 dråper)	15%, 5 mL	Ingen synlig reaksjon.
6 (1.3)	1-brombutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Blakking etter 3 minutter, hvitt bunnfall etter 7 minutter.
7 (1.7)	1-klorbutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Ingen synlig reaksjon.
8 (1.3)	1-brombutan (0,2M, 2mL)	15%, 5 mL	Hvitt bunnfall etter 16 minutter.
9 (1.3)	1-brombutan (0,02M, 2mL)	15%, 5 mL	Ingen synlig reaksjon etter 25 minutter.
10 (1.3)	1-brombutan (1 M, 5mL)	1.5%, 5 mL	Ingen synlig reaksjon etter 25 minutter.
11 (1.3)	1-brombutan (1 M, 5mL)	15%, 5 mL	Hvitt bunnfall etter 11 minutter.

Tabell 2.2: Resultater fra S_N1 reaksjoner mellom ulike alkylhalider og sølvnitrat i etanol

Prøve nr. (Lign.)	Alkylhalid (kons., volum)	AgNO ₃ i etanol (kons., volum)	Observasjoner
12 (1.8)	1-brombutan (4 dråper)	0,1 M, 5 mL	Blasking etter 3 minutter, utfelling av hvitt bunnsfall etter ca. 10 minutter.
13 (1.9)	2-brombutan (4 dråper)	0,1 M, 5 mL	Hvitt bunnsfall etter 3 minutter.
14 (1.10)	2-brom-2-metylpropen (4 dråper)	0,1 M, 5 mL	Umiddelbart gulhvitt bunnsfall.
15 (1.10)	2-brom-2-metylpropen (5 dråper)	0,1 M, 5 mL	Umiddelbart gult bunnsfall.
16 (1.11)	2-klor-2-metylpropen (5 dråper)	0,1 M, 5 mL	Hvitt bunnsfall etter noen sekunder.
17 (1.11)	2-klor-2-metylpropen (0,002 M, 5 mL)	0,1 M, 2 mL	Blasking etter 5 minutter, hvitt bunnsfall etter 10 minutter.
18 (1.11)	2-klor-2-metylpropen (0,2 M 2 mL)	0,1 M, 2 mL	Umiddelbart hvitt bunnsfall.
19 (1.11)	2-klor-2-metylpropen (0,002 M 2 mL)	0,1 M, 4 mL	Blasking etter 5 minutter
20 (1.11)	2-klor-2-metylpropen (0,002 M 2 mL)	0,1 M, 2 mL	Blasking etter 5 minutter.

3 Diskusjon

3.1 Reaksjonshastighet for S_N2 reaksjoner

Faktorer som påvirker reaksjonshastigheten i en S_N2 reaksjon er konsentrasjon av substrat, konsentrasjon av nukleofil, hva den utgående gruppen er, og om den utgående gruppen er primær, sekundær eller tertiær.

Det vises fra forsøk 1-3 at det primære substratet reagerer fortere enn det sekundære substratet. Det tertiære substratet ikke gjennomgår noen substitusjonsreaksjon, eller så skjer denne så sakte og i så liten grad at det ikke synes.

Forsøk 4 og 5 viser at et substrat som er sterisk hindret reagerer saktere enn et uhindret substrat. Begge substratene er primære, men 1-brom-2,2-dimetylpropan gjennomgår ingen synlig reaksjon.

Forsøk 6 og 7 viser at substratet som inneholder brom, som forventes å være en bedre utgående gruppe enn klor, reagerer. Substratet som er halogenert med klor reagerer enten så sakte at det ikke registreres, eller ikke i det hele tatt. Det tyder på at den utgående gruppen er avgjørende for reaksjonshastigheten.

Fra observasjonene som ble gjort under forsøk 8-11 kan det trekkes en slutning om at både konsentrasjonen av substratet og konsentrasjonen av nukleofilen er av betydning for reaksjonshastigheten, ettersom de blandingene med redusert konsentrasjon av enten substratet eller nukleofilen reagerte så sakte at det ikke ble registrert noen synlig endring i prøveglasset. Det er likevel nærliggende å anta at det skjedde en reaksjon her, ettersom glassene inneholdt de samme reaktantene som de glassene det skjedde en reaksjon i.

3.2 Reaksjonshastighet for S_N1 reaksjoner

Faktorer som påvirker reaksjonshastigheten i en S_N1 reaksjon er konsentrasjon av substratet, den utgående gruppen og hvorvidt substratet er primært, sekundært eller tertiært.

Forsøk 12-14 viser at et tertiært substrat reagerer fortere enn et sekundært som reagerer fortere enn et primært. En forklaring på dette er at det tertiære substratet vil lettest danne et stabilt karbokation i første reaksjonstrinn, mens det primære substratet vil danne et mye mindre stabilt karbokation, og det vil derfor være mye vanskeligere å solvatisere den utgående gruppa.

Forsøk 15 og 16 viser at substratet hvor brom er den utgående gruppen reagerer fortere enn substratet hvor klor er den utgående gruppen. I likhet med i S_N2 reaksjonene er dette som forventet, da brom forventes å være en bedre utgående gruppe enn klor. Ut fra disse observasjonene forventes det at 2-jod-2-metylpropan vil reagere fortere enn 2-brom-2-metylpropan, da jod forventes å være en bedre utgående gruppe enn brom.

Forsøk 17-20 viser at reaksjonshastigheten øker med økende konsentrasjon av substratet, men er uavhengig av mengden løsemiddel (nukleofil). Dette kan forklares med at det er det første trinnet i reaksjonen 1.1 som er hastighetsbestemmende, da denne vil gå mye saktere enn andre trinn.

Trondheim, 19. juni 2019

Vegard G. Jervell

Referanser

- [1] E. E. Jacobsen, førsteamanuensis. Forelesning, TKJ4102, Organisk kjemi grunnkurs.

Vedlegg A

Hastighetsuttrykket for en S_N2 reaksjon, hvor k er en temperaturavhengig konstant, er:

$$r = k[\text{substrat}][\text{nukleofil}]$$

Hastighetsuttrykket for en S_N1 reaksjon, hvor k er en temperaturavhengig konstant, er:

$$r = k[\text{substrat}]$$

2-brombutan kan undergå både S_N1 og S_N2 reaksjon. S_N2 reaksjon vil favoriseres dersom reaksjonen skjer i et aprotisk løsningsmiddel som ikke vil solvatisere den utgående gruppen veldig godt, og dersom nukleofilen er en uhindret base. S_N1 reaksjon vil favoriseres hvis løsningsmiddelet er en protisk, svak lewis base, som vil solvatisere den utgående gruppen og som er mer hindret enn basen som brukes til S_N2 .

Alkylfluorider er dårligere substrater for både S_N1 og S_N2 reaksjoner enn andre alkylhalider, fordi fluor er en dårligere utgående gruppe enn f.eks. klor eller brom.

En god utgående gruppe er lett å solvatisere, danner stabile anioner og er en så svak lewis base at den ikke vil utkonkurrere den inngående gruppen. Dette korresponderer ofte med at forbindelsen har lav pK_a -verdi.

I S_N1 reaksjonene spiller $AgNO_3$ rollen som indikator, ved at Ag^+ ionene danner et tungtløselig bunnfall med den utgående gruppen i reaksjonen.